

⑥

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

Int. Cl.:

C 07 c, 43/28
C 09 k, 3/02
C 08 k, 1/32
D 06 m, 13/18
A 01 n, 9/26

⑦

Deutsche Kl.: 12 q, 14/04
12 a, 7
39 b8, 1/32
8 k, 4
451, 9/26

⑧

Offenlegungsschrift 2 236 362

⑨

Aktenzeichen: P 22 36 362.8

⑩

Anmeldetag: 25. Juli 1972

⑪

Offenlegungstag: 14. Februar 1974

Ausstellungsriorität: —

⑫

Unionspriorität

⑬

Datum: —

⑭

Land: —

⑮

Aktenzeichen: —

—

⑯ Bezeichnung: 4,4'-Difluor-octabromdiphenyläther und Verfahren zu dessen Herstellung, gegebenenfalls im Gemisch mit 4,4'-Difluor-heptabromdiphenyläther

⑰

Zusatz zu: —

⑱

Ausscheidung aus: —

⑲

Anmelder: Chemische Fabrik Kalk GmbH, 5000 Köln

Vertreter gem. §16 PatG: —

⑳

Als Erfinder benannt: Schlafke, Rolf, Dipl.-Chem. Dr.; Jenkner, Herbert, Dipl.-Chem. Dr.; 5000 Köln

DT 2 236 362

ORIGINAL INSPECTED

• 2.74 409 807/1159

7/100

DIPLO.-CHEM. JOACHIM DRESSLER PATENTANWALT

5202 Hennef /Sieg 1, Allner, Zum Weingarten 11

2236362

19. 7. 1972
Th/ra; CFK 386

Chemische Fabrik Kalk GmbH, 5 Köln 91, Kalker Hauptstr. 22

4,4'-Difluor-octabromdiphenyläther und Verfahren zu
dessen Herstellung, gegebenenfalls im Gemisch mit
4,4'-Difluor-heptabromdiphenyläther

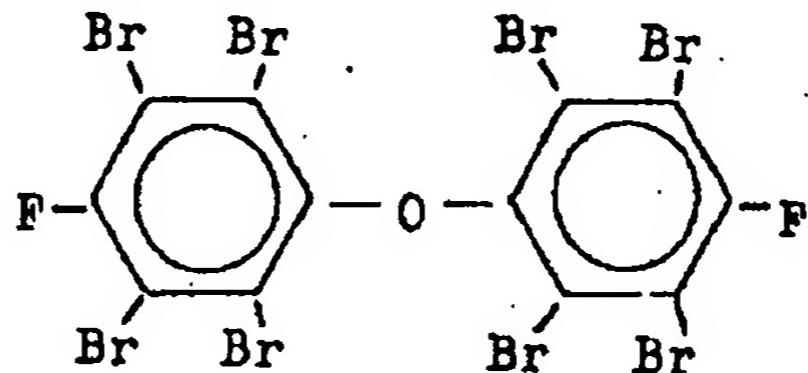
Hochhalogenierte, aromatische Verbindungen haben große technische Bedeutung als wärmestabile Heizflüssigkeiten, als Dielektrika, als Flammenschutzmittel für Kunststoffe sowie für natürliche oder synthetische Fasern, als Insektizide, als Pestizide usw. Innerhalb dieses großen Anwendungsbereichs besteht bedeutendes Interesse an neuen Verbindungen dieser Art mit neuen und verbesserten Eigenschaften. Besonders vorteilhaft sind dabei genau definierte chemische Verbindungen, die sich in einfacher Weise rein darstellen lassen und somit in der Anwendung sich durch gleichbleibende physikalische und chemische Eigenschaften auszeichnen.

-2-

409807/1159

Es wurde daher nach solchen Verbindungen gesucht, die sich in technisch einfacher Weise möglichst rein erzeugen lassen.

Als neue chemische Verbindung dieser Art wurde 4,4'-Difluor-octabromdiphenyläther gefunden. Diese Verbindung, die der Formel



entspricht, ist eine farblose, kristalline Substanz mit einem Schmelzpunkt von 228,5 °C. Sie besitzt eine gute thermische Stabilität, da erst bei längerem Erhitzen auf eine Temperatur von 300 °C oder darüber eine Zersetzung eintritt, die sich durch leichte Verfärbung der Schmelze bemerkbar macht. Trotz des hohen Bromgehaltes ist die Verbindung in zahlreichen gebräuchlichen Lösungsmitteln löslich. Sie löst sich beispielsweise in aromatischen Kohlenwasserstoffen, wie Benzol oder Toluol, ebenso gut wie in halogenierten, aromatischen Kohlenwasserstoffen, wie Brombenzol oder Dichlorbenzol, oder in halogenierten, aliphatischen Kohlenwasserstoffen, wie Tetrachlorkohlenstoff oder 1,2-Dibromäthan.

Ein Produkt, das nach gaschromatographischer Analyse zu mehr als 99,9 Gewichtsprozent aus 4,4'-Difluor-octabromdiphenyläther besteht, hat einen analytisch ermittelten Bromgehalt von 75,8 Gewichtsprozent und einen Fluorgehalt von 4,9 Gewichtsprozent. Die entsprechenden theoretischen Werte sind 76,4 Gewichtsprozent Brom und 4,5 Gewichtsprozent Fluor.

Es wurde weiterhin ein Verfahren zur Herstellung von 4,4'-Difluor-octabromdiphenyläther, gegebenenfalls im Gemisch mit 4,4'-Difluor-heptabromdiphenyläther, gefunden. Dieses Verfahren zeichnet sich dadurch aus, daß 4,4'-Difluor-diphenyläther mit überschüssigem Brom in einem Lösungsmittel in Gegenwart von Halogenierungskatalysatoren bei Temperaturen zwischen 0 und 200 °C unter normalem oder erhöhtem Druck umgesetzt und aus dem Reaktionsgemisch das erwünschte Endprodukt abgeschieden wird.

Der als Ausgangsmaterial verwendete 4,4'-Difluor-diphenyläther kann in an sich bekannter Weise aus Bis-(4-amino-phenyl)-äther, beispielsweise nach A. Roe in Organic Reactions 5 (1949) 193 ff. Über das Bis-diazoniumtetrafluorborat und dessen thermische Zersetzung, oder durch Umsetzung eines Alkalosalzes des p-Fluorphenols mit p-Fluor-brombenzol, beispielsweise nach N.G. Leonard und L.E. Sutton in J. Amer. Chem. Soc. 70 (1948) 1564, erzeugt werden.

Die Bromierung des 4,4'-Difluor-diphenyläthers kann erfundungsgemäß so vorgenommen werden, daß der 4,4'-Difluor-diphenyläther in einem inerten, organischen Lösungsmittel gelöst oder suspendiert wird und in diese Lösung bzw. Suspension das zur Umsetzung erforderliche Brom in einer Menge eingeleitet wird, die 110 bis 140 % der theoretisch erforderlichen Menge entspricht. Dabei beträgt die Reaktionstemperatur 0 bis 200 °C, vorzugsweise 40 bis 130 °C. Es ist jedoch auch möglich, den 4,4'-Difluor-diphenyläther in vorgelegtes, flüssiges Brom einzuleiten, das gleichzeitig als Reaktionskomponente und als Lösungsmittel dient, und dessen Menge so bemessen ist, daß sie 100 bis 1 000 %, vorzugsweise 150 bis 300 %, der theoretisch erforderlichen

Menge entspricht. Dabei beträgt die Reaktionstemperatur 0 bis 200 °C, vorzugsweise 20 bis 70 °C. Bei beiden Arbeitsweisen entsteht ein Reaktionsprodukt, das sehr wenig 4,4'-Difluor-heptabromdiphenyläther enthält, so daß dieser leicht von dem 4,4'-Difluor-octabromdiphenyläther abzutrennen ist.

Bei der zuerst beschriebenen Arbeitsweise der Erfindung wird der als Ausgangssubstanz dienende 4,4'-Difluor-diphenyläther in ein geeignetes Reaktionsgefäß gegeben, in dem sich die erforderliche Menge eines geeigneten Lösungsmittels befindet. Als solche haben sich halogenierte, vorzugsweise bromierte, aliphatische, gesättigte Kohlenwasserstoffe mit 1 bis 5 C-Atomen im Molekül, beispielsweise 1,2-Dibromäthan, 1-Chlor-2-bromäthan oder Dibrommethan, bewährt. Dabei ist es für den Reaktionsablauf nebenschälich, ob der 4,4'-Difluor-diphenyläther sich in dem Lösungsmittel löst oder ob er darin suspendiert bzw. emulgiert werden muß. Die Lösungsmittelmenge soll vorteilhaft etwa 1 bis 5 Mol pro Mol 4,4'-Difluor-diphenyläther betragen. Anschließend wird in die Lösung bzw. Suspension oder Emulsion der Halogenierungskatalysator, vorzugsweise feinteiliges Eisenpulver, gegeben, dessen Menge 0,01 bis 10 g pro Mol 4,4'-Difluor-diphenyläther entspricht. Zusätzlich zu dem Eisenpulver kann bereits zu Beginn oder auch erst gegen Ende der Reaktion ein Eisenstab oder Eisenkorb in die vorgelegten Teile des Reaktionsgemisches bzw. in das Reaktionsgemisch eingetaucht werden, so daß die mit der Flüssigkeit in Berührung stehende Eisenfläche 10 bis einige 100 cm² pro Mol 4,4'-Difluor-diphenyläther entspricht. Es ist jedoch auch möglich, anstelle des Eintauchens eines Eisenstabes oder Eisenkorbes die Umsetzung in einem eisernen Reaktionsgefäß durchzuführen.

Es ist weiterhin auch möglich, anstelle des Eisenpulvers andere Halogenierungskatalysatoren zu verwenden, wie beispielsweise Aluminiumpulver, elementares Jod oder Eisen- bzw. Aluminiumhalogenide. Jedoch ist bei der Verwendung von Aluminiumpulver oder Aluminiumhalogeniden darauf zu achten, daß diese nicht gleichzeitig eine Umsetzung des Lösungsmittels nach Art einer Friedel-Crafts-Reaktion bewirken.

Nunmehr wird der Inhalt des Reaktionsgefäßes auf die Temperatur von 0 bis 100 °C, vorzugsweise 50 bis 100 °C, gebracht und unter lebhaftem Rühren im Verlauf von 5 bis 50 Stunden die erforderliche Menge Brom eingeleitet. In dem Maß, wie sich das eingeleitete Brom mit dem 4,4'-Difluor-diphenyläther umsetzt, bildet sich eine äquivalente Menge Bromwasserstoff, der über den Rückflußkühler entweicht und als weitgehend reines Nebenprodukt gewonnen werden kann. Während der Bromzugabe wird die Reaktions temperatur auf 100 bis 200 °C, vorzugsweise 100 bis 130 °C, gesteigert. Nach Zusatz der gesamten Brommenge wird das Reaktionsgemisch unter Aufrechterhaltung der zuletzt erreichten Temperatur noch weitere 1 bis 20 Stunden gerührt. Bei größeren Ansatzmengen kann es vorteilhaft sein, diese Nachreaktionszeit zu verlängern.

Nach Beendigung der Umsetzung wird durch Einleiten eines ungesättigten Kohlenwasserstoffs, beispielsweise durch Athylen, Allylchlorid oder Propylen, das restliche Brom gebunden. Dabei ist es vorteilhaft, als ungesättigten Kohlenwasserstoff einen solchen zu verwenden, der mit dem restlichen Brom sich zu dem bereits als Lösungsmittel vorliegenden halogenierten Kohlenwasserstoff umsetzt.

Zumindest aber sollte der entstehende Bromkohlenwasserstoff die Wirksamkeit des Lösungsmittels nicht ungünstig beeinflussen, so daß es nicht notwendig ist, ihn aus dem Lösungsmittel vor dessen Wiederverwendung zu entfernen.

Bei höheren Reinheitsanforderungen an das angestrebte Endprodukt kann die heiße Lösung mit Aktivkohle, aktiviertem Aluminiumoxid oder Bleicherde behandelt und davon abgetrennt werden. Dann wird das Lösungsmittel abdestilliert oder, sofern es in weiteren Ansätzen wiederverwendet werden soll, durch Abkühlen und Filtration oder Zentrifugieren von dem Reaktionsprodukt getrennt.

Das erhaltene Endprodukt wird durch Umkristallisieren aus geeigneten Lösungsmitteln gereinigt. Als Lösungsmittel hierfür sind besonders geeignet Brombenzol, Toluol, Dibromäthan. Die geringe Menge des als Nebenprodukt gebildeten 4,4'-Difluor-heptabromdiphenyläthers wird hierbei aufgrund seiner besseren Löslichkeit sehr leicht abgetrennt. Die Ausbeuten an reinem 4,4'-Difluor-octabromdiphenyläther betragen 85 bis 90 % der Theorie. Die Gesamtausbeuten an beiden Verbindungen liegen bei 90 bis 95 % der Theorie.

Nach einer weiteren Durchführungsform des erfundungsge-mäßen Verfahrens wird in das Reaktionsgefäß zunächst die als Reaktionskomponente und als Lösungs- bzw. Suspensionsmittel benötigte Brommenge, die in diesem Fall 100 bis 1 000 %, vorzugsweise 150 bis 300 %, der theoretisch erforderlichen Menge beträgt, eingefüllt. Dazu wird Eisenpulver in der gleichen Menge wie bei dem vorstehend beschriebenen Verfahren gegeben. Weiterhin kann noch ein Eisenstab bzw. Eisenkorb oder ein eisernes Reaktionsgefäß verwendet werden. Es kann aber auch ein anderer der

bereits genannten Halogenierungskatalysatoren zugesetzt werden. Bei einer Ausgangstemperatur des vorgelegten Broms zwischen 0 und 50 °C, vorzugsweise zwischen 20 und 50 °C, wird im Verlauf von 1 bis 10 Stunden unter lebhaftem Rühren die erforderliche Menge 4,4'-Difluor-diphenyläther zugegeben, wobei die Reaktionstemperatur auf 50 bis 200 °C, vorzugsweise 50 bis 65 °C, gesteigert wird. Anschließend wird das Reaktionsgemisch bei der zuletzt erreichten Temperatur noch für eine Nachreaktionszeit von 5 bis 50 Stunden oder bei größeren Ansätzen länger gerührt. Nach Ablauf dieser Zeit wird der Bromüberschuss abdestilliert. Um dabei ein rührfähiges Gemisch aufrechtzuerhalten, wird das entweichende Brom gegen Ende der Destillation durch ein Lösungs- oder Suspensionsmittel ersetzt, dessen Siedepunkt wesentlich über der Siedetemperatur des Broms liegt. Hierfür sind Kohlenwasserstoffe, insbesondere halogenierte Kohlenwasserstoffe, aber auch Alkohole oder Äther mit 1 bis 10 C-Atomen im Molekül geeignet, wie beispielsweise Octan, Methylenbromid, Difluortetrachloräthan, Dibromäthan, Propylalkohol, Dibutyläther. Es können aber auch Flüssigkeiten, wie beispielsweise Wasser, Essigsäure, Schwefelsäure oder Phosphorsäure, verwendet werden.

Die weiteren Verfahrensschritte, wie Beseitigung des Bromüberschusses bzw. der letzten Bromreste, Gewinnung des Endproduktes und gegebenenfalls die Reindarstellung des 4,4'-Difluor-octabromdiphenyläthers, gleichen den entsprechenden Maßnahmen der vorstehend beschriebenen Ausführungsform des Verfahrens der Erfindung. Die Gesamt ausbeuten an Octa- und Heptabromderivaten liegen bei 90 bis 95 % der Theorie.

Bei beiden Arbeitsweisen wird im allgemeinen unter Normaldruck gearbeitet. In besonderen Fällen kann es jedoch von Vorteil sein, in entsprechenden Apparaturen die Reaktion bei Unter- oder Überdruck vorzunehmen. Im letzten Fall können Umsetzungstemperaturen bis zu 200 °C eingestellt werden, wodurch sich höhere Reaktionsgeschwindigkeiten bzw. verkürzte Reaktionszeiten ergeben.

Anschließend sei das Verfahren anhand eines Beispiels näher erläutert.

Beispiel

In ein Reaktionsgefäß, das mit Rührer, Tropftrichter, Thermometer, Gaseinleitung, Heiz- und Kühlvorrichtung, einem bis zum Boden des Reaktionsgefäßes reichenden Eisenstab sowie zwei aufeinandergesetzten Rückflußkühlern ausgestattet ist, von denen der obere auf -20 °C eingestellt ist, werden 200 Gewichtsteile Dibromäthan, 2 Gewichtsteile Eisenpulver und 100 Gewichtsteile 4,4'-Difluor-diphenyläther gegeben. Bei einer Anfangstemperatur von 70 °C werden im Verlauf von 30 Stunden 745 Gewichtsteile Brom (= 120 % der theoretisch erforderlichen Menge) zugetropft, wobei die Reaktionstemperatur langsam auf 130 °C gesteigert wird. Anschließend erfolgt bei dieser Temperatur eine Nachreaktion während weiterer 20 Stunden. Der im Verlauf der Reaktion gebildete Bromwasserstoff entweicht dabei über die Kühler und wird in einer geeigneten Vorrichtung aufgefangen.

Nach Beendigung der Reaktion wird der Bromüberschuß durch Einleiten von Äthylen in das Reaktionsgemisch gebunden. Die Lösung wird abgekühlt und bleibt einige Tage bei 10 °C stehen. Dann wird das ausgefallene Kristallisat abfiltriert, der Filterrückstand mit Methanol aufgeschlämmt,

gewaschen und getrocknet. Es werden 276 Gewichtsteile Kristallisat erhalten, das nach gaschromatographischer Analyse zu mehr als 99 Gewichtsprozent aus 4,4'-Difluor-octabromdiphenyläther besteht, was 67,8 % der Theorie entspricht.

Die Mutterlauge wird bis fast zur Trockne eingeengt, das dabei ausgefallene Kristallisat in Methanol aufgeschlämmt, gewaschen und getrocknet. Es fallen weitere 101 Gewichtsteile Kristallisat an, das nach gaschromatographischer Analyse zu 81,6 Gewichtsprozent aus 4,4'-Difluor-octabromdiphenyläther und zu 17,0 Gewichtsprozent aus 4,4'-Difluor-heptabromdiphenyläther besteht. Die Gesamtausbeute an 4,4'-Difluor-octabromdiphenyläther beträgt demnach 88,2 % der Theorie und an 4,4'-Difluor-heptabromdiphenyläther 4,7 % der Theorie, insgesamt also 92,9 %.

Das zuerst ausgefallene Kristallisat, das zu mehr als 99 % aus 4,4'-Difluor-octabromdiphenyläther besteht, wird nochmals aus Brombenzol umkristallisiert. Es fallen kleine farblose Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 228,5 °C an. Die chemische Analyse ergibt einen Bromgehalt von 75,8 Gewichtsprozent und einen Fluorgehalt von 4,9 Gewichtsprozent. Die theoretischen Werte sind 76,4 % Brom und 4,5 % Fluor.

409807/1159

Patentansprüche

1. 4,4'-Difluor-octabromdiphenyläther.
2. Verfahren zur Herstellung von 4,4'-Difluor-octabromdiphenyläther, gegebenenfalls im Gemisch mit 4,4'-Difluor-heptabromdiphenyläther, dadurch gekennzeichnet, daß 4,4'-Difluor-diphenyläther mit Überschüssigem Brom in einem Lösungsmittel in Gegenwart von Halogenierungskatalysatoren bei Temperaturen zwischen 0 und 200 °C unter normalem oder erhöhtem Druck umgesetzt und aus dem Reaktionsgemisch das erwünschte Endprodukt abgeschieden wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Lösungsmittel inerte, organische Flüssigkeiten verwendet werden, wobei die Brommenge 110 bis 140 % der theoretisch erforderlichen Menge und die Reaktionstemperatur 0 bis 200 °C, vorzugsweise 40 bis 130 °C, beträgt.

4. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß flüssiges Brom gleichzeitig als Reaktionskomponente und als Lösungsmittel verwendet wird, wobei die Brommenge 100 bis 1 000 %, vorzugsweise 150 bis 300 %, der theoretisch erforderlichen Menge und die Reaktionstemperatur 0 bis 200 °C, vorzugsweise 20 bis 70 °C, beträgt, das nicht umgesetzte Brom nach Beendigung der Reaktion durch Erwärmen des Reaktionsgemisches abdestilliert und durch ein inertes, organisches Lösungsmittel ersetzt wird, dessen Siedepunkt über der Destillationstemperatur liegt.

5. Verfahren nach Ansprüchen 2 bis 4, durch gekennzeichnet, daß als Halogenierungskatalysatoren metallisches Eisen oder Aluminium in Pulverform, elementares Jod, Eisen- bzw. Aluminiumhalogenide oder Gemische der genannten Stoffe verwendet werden, wobei die Katalysatormenge 0,01 bis 10 g pro Mol 4,4'-Difluor-diphenyläther beträgt.

6. Verfahren nach Ansprüchen 2 bis 5,
dadurch gekennzeichnet, daß bei der
Verwendung von Eisenpulver als Kata-
lysator zusätzlich zu Beginn oder
erst gegen Ende der Umsetzung in die
vorgelegten Teile des Reaktionsgemi-
sches bzw. in das Reaktionsgemisch
ein Eisenstab oder ein Eisenkorb ein-
getaucht wird, dessen mit der Flüs-
sigkeit in Berührung stehende Ober-
fläche 10 bis einige 100 cm² pro Mol
4,4'-Difluor-diphenyläther beträgt.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch
gekennzeichnet, daß anstelle des Ein-
tauchens eines Eisenstabes oder Ei-
senkorbes die Umsetzung in einem ei-
sernen Reaktionsgefäß durchgeführt
wird.

409807/1159